

10/049816
PCT/JP00/00003

日 本 国 特 許 庁

27.09.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6683

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月28日

REC'D 17 NOV 2000

WIPO PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第273813号

出 願 人

Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社
日本ケミカル工業株式会社

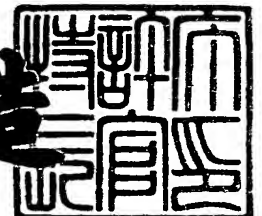
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3089877

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA14C956

【提出日】 平成11年 9月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 8/04

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 谷川 正峰

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県清水市吉川813番地 日本ケミカル工業株式会社内

【氏名】 八重田 一人

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 591125289

【氏名又は名称】 日本ケミカル工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096817

【弁理士】

【氏名又は名称】 五十嵐 孝雄

【電話番号】 052-218-5061

【選任した代理人】

【識別番号】 100097146

【弁理士】

【氏名又は名称】 下出 隆史

【選任した代理人】

【識別番号】 100102750

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 浩

【選任した代理人】

【識別番号】 100109759

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 光宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007847

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708410

【包括委任状番号】 9904031

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用冷却液、冷却液の封入方法および冷却システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池のスタックの冷却に用いられる冷却液であって、水とグリコール類の混合溶液からなる基剤と、前記冷却液の導電率を低導電率にて維持すると共に前記冷却液の水素イオン指数をほぼ中性に維持する防錆添加剤とを含む冷却液。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の冷却液において、前記防錆添加剤は、アルカリ性添加剤と酸性添加剤とを含む冷却液。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の冷却液において、前記アルカリ性添加剤はエタノールアミン系の物質である冷却液。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の冷却液において、前記エタノールアミン系物質は、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびモノエタノールアミンを含む冷却液。

【請求項 5】 請求項 2 ないし請求項 4 のいずれかの請求項に記載の冷却液において、

前記酸性添加剤はトリアゾール類、リン酸類および有機リン酸類から構成される群から選択される冷却液。

【請求項 6】 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかの請求項に記載の冷却液において、

前記防錆添加剤は前記冷却液を水素イオン指数約 6 ～ 約 9 の範囲に維持する冷却液。

【請求項 7】 請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかの請求項に記載の冷却液において、

前記防錆添加剤は前記冷却液を約 $100 \mu S / cm$ 未満の低導電率に維持する冷却液。

【請求項 8】 請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかの請求項に記載の冷却液において、

前記防錆添加剤は特にアルミニウム材料に対して防錆性を有する冷却液。

【請求項 9】 請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかの請求項に記載の冷却液を燃料電池のスタック冷却回路に封入するための方法であって、

前記冷却液に対して脱酸素処理を施し、

脱酸素処理された前記冷却液を不活性ガスと共に前記冷却回路に封入する方法

【請求項 10】 燃料電池のスタック冷却システムであって、

請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかの請求項に記載の冷却液と、

その冷却液と不活性ガスとが封入されている冷却回路とを備える燃料電池の冷却システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池を冷却するための冷却液、燃料電池冷却システムの冷却回路に冷却液を封入する方法および燃料電池の冷却システムに関する。より詳細には、燃料電池のスタックを冷却するための冷却液であって、スタックに損傷を与えず、また使用環境の変化に関わらず冷却能力を一定水準に維持する冷却液、燃料電池冷却システムの冷却回路に冷却液を封入する方法および燃料電池の冷却システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

一般的に、燃料電池のスタックは複数の単電池の積層構造体であり、数層の単電池から構成されるサブスタック毎にスタック（単電池）を冷却するための冷却板が介装されている。冷却板内部には冷却液通路が形成されておりその冷却液通路を冷却液が流れることによってスタックが冷却される。このように、燃料電池の冷却液は、発電を実行しているスタック内、すなわちサブスタック間を循環するため、スタック外部への漏電および冷却液の抵抗に起因する発電効率の低下（エネルギーロスの軽減）を防止するために高い絶縁性能が要求される。そこで、従来より絶縁性能の確保、冷却効率の確保等の観点から、冷却液には、一般的に純水が用いられてきた。この他に、冷却板の製品寿命を長く維持する観点からは、

防錆性も燃料電池スタック用冷却液に要求される。この要求に対しては、一般的に、冷却液によってではなく、冷却板に防錆性の高いステンレス材料を用いることによって対処されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような従来の対処方法は、いわゆる固定式、設置型の中・大型燃料電池、常時作動型の燃料電池に対しては効果を奏し得るが、例えば、車両に搭載される燃料電池といった非設置型の小型の燃料電池、間欠作動型の燃料電池に対しては必ずしも有効であるとはいえなかった。

【0004】

例えば、間欠運転型の燃料電池の場合、冷却液は非動作時に周囲温度にまで低下するため、周囲温度が氷点下以下となる条件下では不凍性を備えることが要求される。冷却液が凍結することにより、冷却板等を含む冷却回路が損傷を受けることがあった。そして、冷却回路が損傷を受けた場合には、燃料電池がその機能を十分に発揮しないことがある。特に、非設置型の場合には、冷却液を常時、非凍結温度に維持することは事実上困難である。

【0005】

ここで、不凍性を考慮した場合、例えば、冷却液として、内燃機関冷却用の冷却液を不凍性冷却液として使用することが考えられ得る。ところが、内燃機関冷却用の冷却液は本質的に電気の発生しない部分において用いられるため、低導電性が考慮されていない。したがって、極めて高い電気導電率を有しており、燃料電池スタックを冷却する冷却液としては不適當である。

【0006】

また、車両搭載用等の非設置型の燃料電池の場合には、冷却回路を含む燃料電池システムの軽量化は重要な克服課題である。したがって、軽量化の観点から、今後は冷却板、熱交換器等に、例えば、アルミニウム材料をはじめとする熱伝導性の高い軽金属が用いられることが予想される。これら軽金属は、一般的に、ステンレス材料ほど高い防錆性を有しおらず、したがって、冷却液自身が防錆性を有することが要求される。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、燃料電池スタック用の冷却液として低導電性、防錆性、高熱伝達性および不凍性を備える燃料電池の冷却液を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題を解決するために本発明の第 1 の態様は、燃料電池のスタックの冷却に用いられる冷却液を提供する。この冷却液は、水とグリコール類の混合溶液からなる基剤と、前記冷却液の導電率を低導電率にて維持すると共に前記冷却液の水素イオン指数をほぼ中性に維持する防錆添加剤とを含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 の態様によれば、低導電性、防錆性、高熱伝達性および不凍性を満たす冷却液を実現することができる。

【 0 0 1 0 】

ここで、本発明の第 1 の態様において、前記防錆添加剤は、アルカリ性添加剤と酸性添加剤とを含むことができる。また、前記アルカリ性添加剤はエタノールアミン系の物質であっても良い。さらに、前記エタノールアミン系物質は、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびモノエタノールアミンを含むことができる。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の第 1 の態様において、前記酸性添加剤はトリアゾール類、リン酸類および有機リン酸類から構成される群から選択されることができる。また、前記防錆添加剤は前記冷却液を水素イオン指数約 6 ～ 約 9 の範囲に維持するものであっても良い。さらに、前記防錆添加剤は前記冷却液を約 $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満の低導電率に維持するものであっても良い。またさらに、前記防錆添加剤は特にアルミニウム材料に対して防錆性を有することができる。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 2 の態様は、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかの請求項に記載の冷却液を燃料電池のスタック冷却回路に封入するための方法を提供する。この

方法は、前記冷却液に対して脱酸素処理を施し、脱酸素処理された前記冷却液を不活性ガスと共に前記冷却回路に封入することを特徴とする。

【0013】

本発明の第2の態様によれば、冷却回路中の冷却液の品質の劣化を長期にわたり防止することができる。

【0014】

本発明の第3の態様は、燃料電池のスタック冷却システムを提供する。この冷却システムは、請求項1ないし請求項8のいずれかの請求項に記載の冷却液と、その冷却液と不活性ガスとが封入されている冷却回路とを備えることを特徴とする。

本発明の第3の態様によれば、冷却システムは、低導電性、防錆性、高熱伝達性および不凍性を有することができる。また、冷却回路中の冷却液の品質の劣化を長期にわたり防止することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

・第1の発明の実施の形態：

【0016】

以下、本発明に係る燃料電池の冷却液について表1および表2を参照して説明する。

【0017】

先ず、表1を参照して各冷却液の特性について説明する。表1は本発明に従う第1実施例～第3実施例において用いた冷却液の組成並びに水素イオン指数（pH）、および比較例1～比較例5の冷却液の組成並びにpHを示す。表2は表1に示した第1実施例～第3実施例において用いた冷却液および比較例1～比較例5の冷却液の比較試験結果を示す。

【0018】

【表 1】

	第1実施例	第2実施例	第3実施例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
基 材	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	-	-	-
エチレングリコール	-	-	-	-	-	50.0	-	-
プロピレングリコール	48.9	49.655	49.9	46.78	50.0	50.0	-	100
イオン交換水	-	-	-	-	-	-	100	-
水道水	1.0	0.34	-	-	-	-	-	-
トリエタノールアミン	0.1	-	-	0.2	-	-	-	-
オルト磷酸	-	0.005	-	-	-	-	-	-
ホスホン酸	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-
ベンゾトリアゾール	-	-	-	0.1	-	-	-	-
硝酸ナトリウム	-	-	-	0.2	-	-	-	-
モリブデン酸ナトリウム	-	-	-	2.5	-	-	-	-
安息香酸ナトリウム	-	-	-	0.12	-	-	-	-
水酸化ナトリウム	8.1	8.1	6.2	7.3	6.8	6.8	-	-
水素イオン濃度指数(pH)	-	-	-	自動車用 冷却液	エチレン グリコー ル水	プロピレ ングリコ ール水	水道水	イオン交 換水
備 考								

実施例 1 の冷却液は、基剤としてエチレングリコール（50重量%）およびイ

オン交換水（48.9重量％）を含み、防錆添加剤としてトリエタノールアミン（1.0重量％）およびオルト磷酸（0.1重量％）を含む。エチレングリコールはプロピレングリコールと共にグリコール類に属すると共に、混合対象の溶液に不凍性特性をもたらす物質として周知である。また、イオン交換水とグリコール類の混合溶液である基剤は、車両の内燃機関用冷却液として一般的に用いられていることから理解されるように、熱伝導特性に優れている。

【0019】

ここで、トリエタノールアミンはエタノールアミン系のアルカリ性防錆添加剤であり、オルト磷酸は磷酸類に属する酸性防錆酸化剤である。この実施例1の冷却液はpH8.1である。なお、防錆性能確保および導電率抑制の観点からトリエタノールアミンは0.1～3.0重量％の範囲で添加可能であり、オルト磷酸は0.1～1.0重量％の範囲で添加可能である。かかる場合、イオン交換水の重量％を調整することで全体の組成が100重量％に調整される。また、トリエタノールアミンに代えてモノエタノールアミン、ジエタノールアミンといった他のエタノールアミン系物質を用いても良く、オルト磷酸に代えて他の磷酸類物質を用いても良い。

【0020】

実施例2の冷却液は、基剤としてエチレングリコール（50重量％）およびイオン交換水（49.655重量％）を含み、防錆添加剤としてトリエタノールアミン（0.34重量％）およびホスホン酸（0.005重量％）を含む。ホスホン酸は有機磷酸類に属する酸性防錆酸化剤である。この実施例1の冷却液はpH8.1である。なお、防錆性能確保および導電率抑制の観点からトリエタノールアミンは0.1～3.0重量％の範囲で添加可能であり、ホスホン酸は0.001～0.01重量％の範囲で添加可能である。かかる場合、イオン交換水の重量％を調整することで全体の組成が100重量％に調整される。また、トリエタノールアミンに代えてモノエタノールアミン、ジエタノールアミンといった他のエタノールアミン系物質を用いても良く、ホスホン酸に代えて他の有機磷酸類物質を用いても良い。

【0021】

実施例 3 の冷却液は、基剤としてエチレングリコール（50 重量%）およびイオン交換水（49.9 重量%）を含み、防錆添加剤としてベンゾトリアゾール（0.1 重量%）を含む。ベンゾトリアゾールはトリアゾール類に属する酸性防錆酸化剤である。この実施例 1 の冷却液は pH 6.2 である。なお、防錆性能確保および導電率抑制の観点からベンゾトリアゾールは 0.1～0.6 重量%の範囲で添加可能である。かかる場合、イオン交換水の重量%を調整することで全体の組成が 100 重量%に調整される。また、ベンゾトリアゾールに代えて他のトリアゾール類を用いても良い。

【0022】

なお、本発明の実施の形態では、燃料電池が車両に搭載される際には、冷却板並びに冷却回路中の熱交換器等の材質として、アルミニウムおよびアルミニウム合金が用いられることを考慮し、特にアルミニウム材料に対する防食性を考慮した。燃料電池を車載する際には、軽量化、低コスト化等が要求されることとなり、これら要求に応え得る材料として現在でも車両用ラジエタ等に多用されているアルミニウム材料が適当と考えられるからである。

【0023】

したがって、第 1 実施例～第 3 実施例において用いられる各防錆添加剤は、あくまで、例示であり、この他にもアルミニウム材料に対して良好な防錆性を示す防錆剤が用いられ得る。あるいは、アルミニウム材料以外の材料が用いられる際には、用いられる材料に対して防錆性を備える防錆添加剤を用いればよい

【0024】

比較例 1 の冷却液は、一般的に自動車の内燃機関冷却用に用いられる冷却液であり、基剤としてエチレングリコール（50 重量%）およびイオン交換水（46.78 重量%）を含み、防錆添加剤としてオルトリン酸（0.2 重量%）、ベンゾトリアゾール（0.1 重量%）、硝酸ナトリウム（0.1 重量%）、モリブデン酸ナトリウム（0.2 重量%）、安息香酸ナトリウム（2.5 重量%）および水酸化ナトリウム（0.12 重量%）を含む。比較例 1 の冷却液の pH は 7.3 である。

【0025】

比較例 2 の冷却液は、エチレングリコール（50 重量%）およびイオン交換水（50 重量%）を含む冷却液であり、防錆添加剤を含まない場合におけるエチレングリコール-イオン交換水系の特性を検討するために用いた。この冷却水は pH 6.8 である。

【0026】

比較例 3 の冷却液は、プロピレングリコール（50 重量%）およびイオン交換水（50 重量%）を含む冷却液であり、防錆添加剤を含まない場合におけるプロピレングリコール-イオン交換水系の特性を検討するために用いた。この冷却水は pH 6.8 である。

【0027】

比較例 4 は一般の水道水（100 重量%）であり、水道水の特性を検討するために用いた。

【0028】

比較例 5 は、従来より、燃料電池冷却用冷却液として用いられているイオン交換水（100 重量%）であり、比較参照のために用いた。

【0029】

上記各実施例および比較例における pH 調整にあたっては、従来のように pH 調整剤（例えば、水酸化カリウム等）を用いることなく、防錆添加剤の添加量を調整することによって pH 6～9 の範囲に収まるように調整した。

【0030】

次に、表 2 を参照して各種比較試験の結果を説明、検討する。表 2 は表 1 に列挙した第 1 実施例～第 3 実施例、並びに比較例 1～比較例 5 に対する各種試験結果を示す。

【0031】

【表 2】

	第1実施例	第2実施例	第3実施例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	29.0	5.01	2.11	5950	3.46	1.63	286	0.88
不動態化保持電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4.8	11	2.4	3.0	2.5	1.8	76	
	2.4	12	2.4	3.0	2.0	1.3	210	
金属腐食性試験 (mg/cm^2)	1回目	-0.04	0.04	-0.02	-0.12	-0.12	-0.52	0.10
	2回目	-0.04	0.15	-0.03	-0.10	-0.09	-0.43	0.10

先ず、導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) の試験結果について比較する。この導電率試験は

、試験対象の冷却液中に2本の電極を投入し、これら電極間における電流の流れ易さを計測する試験であり、その方法は当業者にとって周知である。

【0032】

先ず、従来より自動車の内燃機関冷却用に用いられてきた冷却液である比較例1について検討すると、導電率は $5960 (\mu S/cm)$ であり、他の各実施例および比較例と比較して極めて高い導電率を示した。これは、比較例1が添加物として水酸化ナトリウム、硝酸ナトリウムといった微量でも高い導電率をもたらす強電解質物質を含んでいることが原因と考えられる。この他に、従来より防錆剤として広く用いられてきた物質には、硝酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム等があり、また、溶液の中和剤として用いられてきた物質には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等がある。

【0033】

また、比較例4もその性質上、種々のイオンを含有しており、 $286 (\mu S/cm)$ という高い導電率を示した。これに対して、従来より燃料電池用冷却液として用いられてきたイオン交換水（比較例5）は、イオンをほとんど含有しないので、 $0.88 (\mu S/cm)$ という最も低い導電率を示した。

【0034】

第2実施例の導電率は $5.01 (\mu S/cm)$ であり、この導電率は、第2実施例の冷却液の基剤である比較例2の導電率 $3.46 (\mu S/cm)$ とほぼ同一の値を、また同じグリコール類に属するプロピレングリコールを含有する比較例3の導電率 $1.63 (\mu S/cm)$ に近似する値を示した。

【0035】

また、第3実施例の導電率は $2.11 (\mu S/cm)$ であり、この導電率は、第3実施例の冷却液の基剤である比較例2の導電率 $3.46 (\mu S/cm)$ および同じグリコール類に属するプロピレングリコールを含有する比較例3の導電率 $1.63 (\mu S/cm)$ とほぼ同一の値を示した。

【0036】

溶液中のイオン濃度を増大させる電解質物質である添加剤の添加は、通常、導電率を増大させる傾向にある。しかしながら、第2実施例および第3実施例にお

ける冷却液においては、添加剤の添加による導電率変化は無視できる。

【0037】

第1実施例の導電率は29.0 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)であり、比較例2および比較例3の導電率(5.01 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)、3.46 ($\mu\text{S}/\text{cm}$))と比較すると高いが、その値は比較例4の1/10であり、さらに比較例1の1/100以下である。

【0038】

このように、第1実施例～第3実施例に係る冷却液のpH調整は、防錆添加剤の有する酸性、アルカリ性の特性を利用して調整されるので、pH調整剤を用いる場合と比較して、冷却液の導電率は極めて低い値に維持される。

【0039】

次に試験対象金属が不動態状態化される電流である不動態化保持電流($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、すなわち、電流密度について比較する。この試験では、試験資料であるアルミニウム材料(AC2A)を一方の電極に用い、例えば白金電極を他方の電極に用い、両電極を表1に示す各冷却液中に浸し、両電極間を流れる電流を計測した。電流密度は、試験材料が電気分解する際に単位面積当たりに発生する電流の大きさを示しており、一般的に、電流密度が高いほど、試験材料が溶けだし易い、すなわち腐食され易いことを意味する。したがって、本試験では、電流密度が高いほどアルミニウム材料の腐食速度が高いことを意味する。また、この試験では、冷却液中における溶存酸素の影響、すなわち、酸素に起因する酸化速度の影響をも検討するため、不活性ガスである窒素ガスを冷却液中に吹き込みつつ試験を実行する試験、および空気を冷却液中に吹き込みつつ試験を実行する試験の2通りについて試験した。

【0040】

比較例4は、空気通気時に210 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)の不動態化保持電流を示し、窒素ガス通気時に76 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)の不動態化保持電流を示した。この試験結果は、絶対的な数値そのものは他の各実施例および比較例と比較して非常に大きいものの、窒素ガスを通気することにより溶液中の溶存酸素量が確実に低減することを示している。

【0041】

第1実施例は、空気通気時に2.4 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示し、窒素ガス通気時に4.8 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示した。第2実施例は、空気通気時に1.2 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示し、窒素ガス通気時に1.1 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示した。第3実施例は、空気通気時、窒素通気時共に2.4 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示した。比較例1は、空気通気時、窒素通気時共に3.0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示した。比較例2は、空気通気時に2.0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示し、窒素ガス通気時に2.5 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示した。比較例3は、空気通気時に1.3 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示し、窒素ガス通気時に1.8 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の不動態化保持電流を示した。したがって、第1実施例、第3実施例、および、比較例1ないし比較例3ではいずれも実質的に同様な値を示している。また、第2実施例は第1実施例、第3実施例、および、比較例1ないし比較例3の結果と比較すると幾分高めではあるが、依然として比較例4との対比においては、 $1/7 \sim 1/200$ 程度小さな値を示す。

【0042】

最後に、金属防食性試験、ここでは各冷却液中におけるアルミニウム材料の腐食減量(単位面積当たりの質量減: mg/cm^2) を測定する試験について検討する。この試験は、88℃に加熱された各冷却溶液中にアルミニウム材料を空気通気の下、360時間放置することにより行われた。また、この試験は2回実施された。表中「-」はアルミニウム材料が腐食されたことを意味し、他はアルミニウム材料が腐食されず、その表面に何らかの物質が付着したことを意味する。

【0043】

最も腐食が懸念される比較例4は、1回目、-0.52 (mg/cm^2)、2回目、-0.43 (mg/cm^2) の腐食量を示した。また、各実施例の基剤である比較例2は、1回目、-0.12 (mg/cm^2)、2回目、0.10 (mg/cm^2) の腐食量を示し、グリコール類に含まれるプロピレングリコールを含む比較例3は、1回目、-0.12 (mg/cm^2)、2回目、0.09 (mg/cm^2) の腐食量を示した。

g/cm^2) の腐食量を示した。

【0044】

これに対して、第1実施例は、1回目、 $-0.01 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ 、2回目、 $0.01 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ の腐食量を示し、第2実施例は、1回目、2回目共に -0.04 の腐食量を示し、第3実施例は、1回目、 $0.04 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ 、2回目、 $0.15 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ の腐食量を示した。したがって、いずれの実施例においても、比較例4が示した数値を大きく下回ると共に、その基剤である比較例2との対比においても防食性を向上させていることが分かる。

【0045】

なお、比較例5は、1回目、2回目共に $0.10 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ の腐食量を示し、比較例1は、1回目、 $-0.02 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ 、2回目、 $0.03 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ の腐食量を示した。

【0046】

これら比較例と比較しても、各実施例はほぼ同等の腐食量、あるいは、より少ない腐食量を示している。

【0047】

以上の比較試験結果を振り返ると、比較例5の冷却液、すなわち、これまで用いられてきたイオン交換水(純水)は、導電率、腐食減量の各試験結果において、良好な数値を示している。しかしながら、イオン交換水は、氷点下以下の環境下において凍結してしまい、燃料電池自体に致命的な損傷を与え得る冷却回路の破損を引き起こしてしまう。したがって、燃料電池が氷点下以下の環境下に置かれる可能性があり、凍結防止回路の常時運転を望むことのできない、非設置型、間欠作動型の燃料電池のスタックを冷却するための冷却液としては不適切である。

【0048】

また、比較例1の冷却液、すなわち、従来の内燃機関冷却用の冷却液は、不凍性、防錆性等に関しては良好な結果を示すものの、その導電率は極めて高く、低導電率性能が要求される燃料電池スタック冷却用の冷却液には不向きである。

【0049】

さらに、比較例 2 および比較例 3 の冷却液、すなわち、第 1 実施例～第 3 実施例の基剤、およびその基剤と同等な基剤を全成分とする冷却液は、導電率、不凍性については良好な結果を示すものの、防食性（防錆性）の観点からは、燃料電池スタック冷却用の冷却液として不向きである。

【0050】

したがって、第 1 実施例～第 3 実施例の冷却液の組成は、不凍性、防錆性、導電率、熱伝導率の観点から、燃料電池スタック用の冷却液として好適であることが分かる。

【0051】

・第 2 の発明の実施の形態：

【0052】

第 2 の発明の実施の形態では、第 1 の発明の実施の形態の各実施例である冷却液を冷媒として備える燃料電池のスタック冷却システムについて図 1 および図 2 を参照して説明する。図 1 は本発明の実施の形態が適用され得る燃料電池スタック冷却システムの構成図である。図 2 は、単電池 20 の積層構造を示す分解斜視図である。

【0053】

燃料電池 10 のスタック 12 は積層配置された複数の単電池 20 から構成されている。単電池 20 は空気極 21、燃料極 22、空気極 21 および燃料極 22 に挟まれたマトリックス（電解質）23、燃料極 22 および空気極 21 の外側面に配置される緻密質カーボン製のセパレータ 24 を備えている。そして、この単電池 20 が数層積み上げられる毎にセパレータ 24 上にアルミニウム製の冷却セパレータ 30 が配置される。

【0054】

本実施例において、セパレータ 24 は、端部セパレータ 40、中央セパレータ 50 のいずれかとして構成されている。冷却セパレータ 30 およびこれらのセパレータ 40、50 は、積層面が正形状である板状に形成されている。冷却セパレータ 30、端部セパレータ 40 および中央セパレータ 50 には、その周辺部の 2 カ所（図 2 中の上部両隅）に、断面が円形の冷却液孔 81、82 が形成されて

いる。この冷却液孔 8 1, 8 2 は、上記スタックを形成した際、スタックを積層方向に貫通する冷却液の流路を形成する。また、上記三種類のセパレータの積層面の各辺の縁付近には、それぞれの辺に沿って、細長い一对の燃料ガス孔 8 3, 8 4 および一对の酸化ガス孔 8 5, 8 6 が形成されている。この燃料ガス孔 8 3, 8 4 および酸化ガス孔 8 5, 8 6 は、スタックを形成した際、水素を含有する燃料ガスおよび酸素を含有する酸化ガスの流路を、スタックの積層方向に貫通して形成する。

【 0 0 5 5 】

この冷却セパレータ 3 0 は、冷却液通路を介して外部冷却回路 3 2 と接続され、冷却セパレータ 3 0 を含めて冷却回路 3 4 が構成される。冷却セパレータ 3 0 の片面（図 2 中裏面側）には、対向する酸化ガス孔 8 5, 8 6 間を連絡する複数の平行な溝状のリブ 6 3 が形成されている。リブ 6 3 は、スタックを形成した際には隣接する空気極 2 1 との間に酸化ガス流路を形成する。また、冷却セパレータ 3 0 の他面（図 2 中正面側）には、既述した冷却液孔 8 1, 8 2 間を連絡する葛折状の溝 8 7 が形成されている。スタックを形成する際には、冷却セパレータ 3 0 は、端部セパレータ 4 0 と隣接し、このとき溝 8 7 は、端部セパレータ 4 0 のフラットな面との間で冷却液路を形成する。

【 0 0 5 6 】

端部セパレータ 4 0 の片面（図 2 中正面側）には、対向する燃料ガス孔 8 3, 8 4 間を連絡する複数の平行な溝状のリブ 6 2 が形成されている。リブ 6 2 は、スタックを形成した際には隣接する燃料極 2 2 との間に燃料ガス流路を形成する。端部セパレータ 4 0 の他面（図 2 中裏面側）は、溝構造のないフラットな面となっている。

【 0 0 5 7 】

中央セパレータ 5 0 の片面（図 2 中正面側）には、対向する燃料ガス孔 8 3, 8 4 間を連絡する複数の平行な溝状のリブ 6 2 が形成されている。リブ 6 2 は、スタックを形成した際には隣接する燃料極 2 2 との間に燃料ガス流路を形成する。中央セパレータ 5 0 の他面（図 2 中裏面側）には、対向する酸化ガス孔 8 5, 8 6 間を連絡し、リブ 6 2 と直交する複数の溝状のリブ 6 3 が形成されている。

リブ 6 3 は、スタックを形成した際には、隣接する空気極 2 1 との間に酸化ガス流路を形成する。

【 0 0 5 8 】

なお、上記セパレータ 2 4 (4 0、5 0) は、緻密質カーボンによって形成することとしたが、導電性を有する他の部材によって形成することとしてもよい。例えば、剛性および伝熱性を重視して、銅合金やアルミニウム合金などの金属で形成してもよい。

【 0 0 5 9 】

冷却回路内の冷却液には、第 1 の発明の実施の形態に係る冷却液（すなわち、第 1 実施例～第 3 実施例の冷却液）が用いられており、また、これら冷却液を冷却回路 3 4 内に封入する際には、不活性ガス、例えば、窒素ガスが共に封入される。したがって、冷却回路 3 4 内の空気および冷却液中の溶存酸素は窒素ガスにて置換され、溶存酸素に起因する冷却液の劣化が防止される。このことは、第 1 の発明の実施の形態における試験結果によって裏付けられる。

【 0 0 6 0 】

以上、いくつかの発明の実施の形態に基づき本発明に係る燃料電池冷却液、を説明してきたが、上記した発明の実施の形態は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明は、その趣旨並びに特許請求の範囲を逸脱することなく、変更、改良され得ると共に、本発明にはその等価物が含まれることはもちろんである。

【 0 0 6 1 】

例えば、上記第 1 の発明の実施の形態の各実施例において用いた各組成成分の比率は例示であり、例えば、トリエタノールアミンは 0. 1 ～ 3. 0 重量%の範囲で、オルトリン酸は 0. 1 ～ 1. 0 重量%の範囲で、ホスホン酸は 0. 0 0 1 ～ 0. 0 1 重量%の範囲で、ベンゾトリアゾールは 0. 1 ～ 0. 6 重量%の範囲でそれぞれ所望の不凍性、防錆性、導電率、熱伝導率を有し得る。

【 0 0 6 2 】

また、p H 値についても、各実施例は 6. 2 および 8. 1 の値を取るが、特にアルミニウム材料を冷却回路に用いる場合には、p H 6 ～ 9 の範囲の値を取って

もアルミニウム材料は腐食されることはない。

【 0 0 6 3 】

さらに、第 2 の発明の実施の形態の説明に際して用いた燃料電池スタック冷却システムの構成図は例示であり、不活性ガスと共に封入される第 1 の発明の実施の形態に係る冷却液を冷却回路の冷媒として備える冷却システムであればこれに限られない。

【 0 0 6 4 】

また、上記各発明の実施の形態においては、特に、冷却板を含む冷却回路にアルミニウム材料が用いられることを想定して各防錆添加剤、冷却液の pH を決定した。しかしながら、冷却回路に他の材料が用いられることを妨げるものでなく、他の材料が用いられる場合には、用いられる材料に適当な防錆添加剤を用い、要求される pH を実現すればよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

第 2 の発明の実施の形態が適用され得る燃料電池スタック冷却システムの構成図である。

【図 2】

単電池 2 0 の積層構造を示す分解斜視図である。

【符号の説明】

1 0 … 燃料電池

1 2 … スタック

2 0 … 単電池

2 1 … 空気極

2 2 … 燃料極

2 3 … マトリックス

2 4 … セパレータ

3 0 … 冷却セパレータ

3 2 … 外部冷却回路

3 4 … 冷却回路

4 0 … 端部セパレータ

5 0 … 中央セパレータ

6 2、6 3 … リブ

8 1、8 2 … 冷却液孔

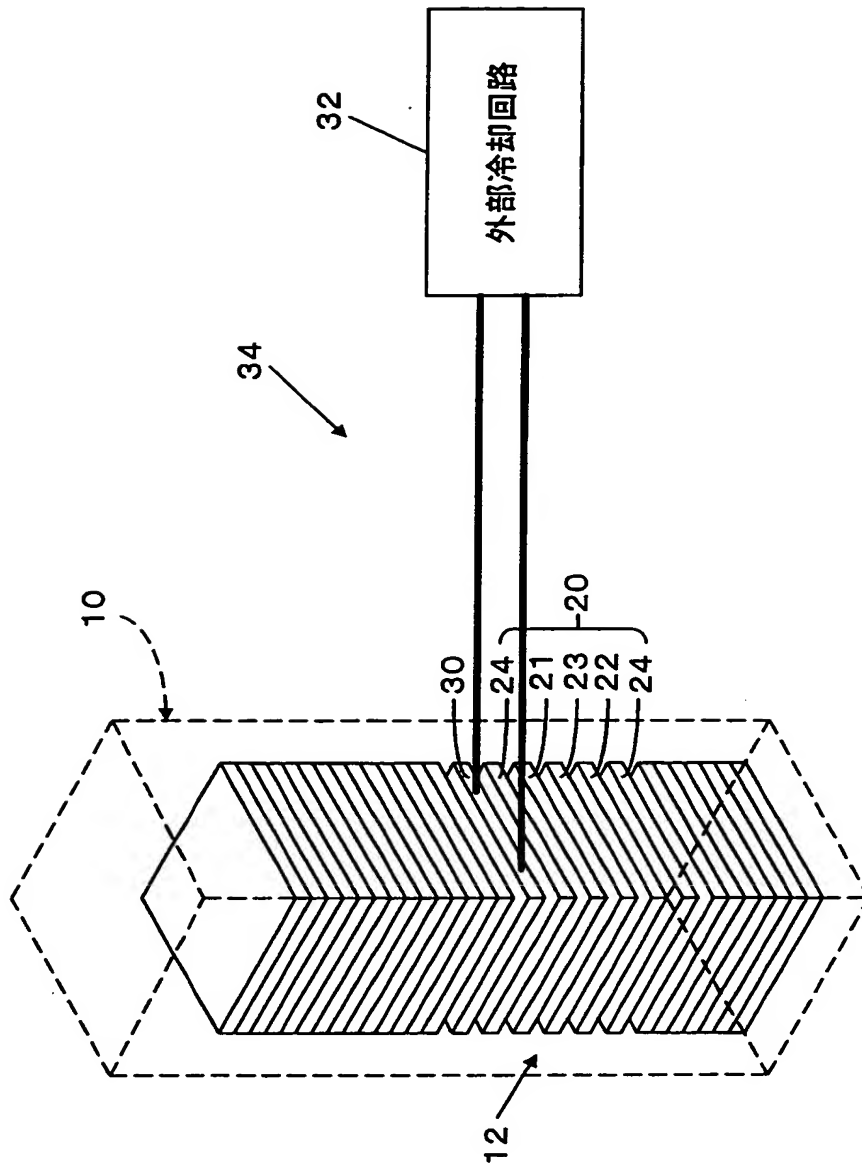
8 3、8 4 … 燃料ガス孔

8 5、8 6 … 酸化ガス孔

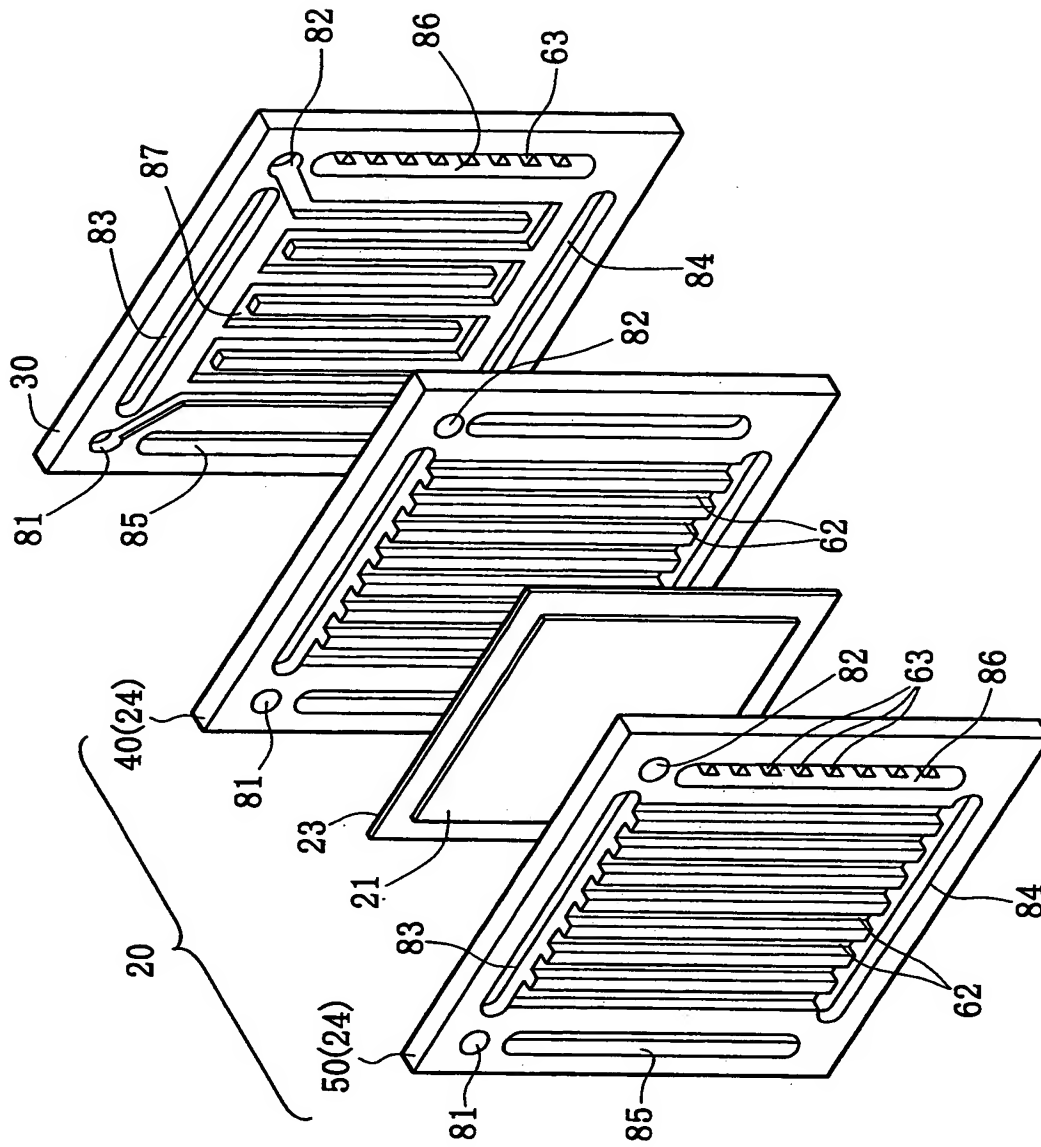
8 7 … 溝

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池スタック用の冷却液として低導電性、防錆性、高熱伝達性および不凍性を備える燃料電池の冷却液を提供する。

【解決手段】 燃料電池スタック冷却用の冷却液は、水とグリコール類の混合溶液からなる基剤と、冷却液の導電率を低導電率にて維持すると共に冷却液の水素イオン指数をほぼ中性に維持する防錆添加剤とを含有する。この防錆添加剤には、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびモノエタノールアミンを含むエタノールアミン系のアルカリ性添加剤およびトリアゾール類、リン酸類および有機リン酸類から構成される群から選択される酸性添加剤の少なくとも一方が含まれ得る。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 1 2 5 2 8 9]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 5 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	静岡県清水市吉川 8 1 3
氏 名	日本ケミカル工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)